

14.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

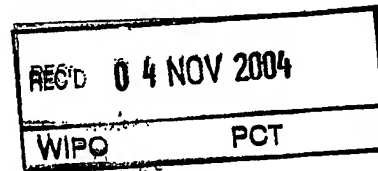
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 7 5 3 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 7 5 3 8]

出 願 人 日 本 特 殊 陶 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

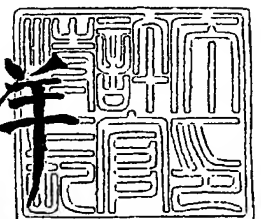


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2949
【提出日】 平成15年10月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 14/00
H01L 31/04
C04B 35/10

【発明者】
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内
【氏名】 権田 一郎

【発明者】
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内
【氏名】 奥山 康生

【発明者】
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内
【氏名】 古崎 圭三

【特許出願人】
【識別番号】 000004547
【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100094190
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 清路
【電話番号】 052-682-8361

【選任した代理人】
【識別番号】 100111752
【弁理士】
【氏名又は名称】 谷口 直也
【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 019471
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9712311
【包括委任状番号】 0102808

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

透光性基板 1、該透光性基板 1 の表面に設けられた透光性導電層 2 1 及び該透光性導電層 2 1 の表面に設けられた増感色素 3 1 を有する半導体電極 3 を備える第 1 基体 1 0 1 と

セラミック基板 4 及び該セラミック基板 4 の表面に設けられた触媒層 5 2 を備え、且つ該触媒層 5 2 が該半導体電極 3 に対向するように配置された第 2 基体 1 0 2 と、

該半導体電極 3 と該触媒層 5 2 との間に形成された電解質層 6 と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項 2】

上記触媒層 5 2 は、触媒活性を有する物質からなる、又は触媒活性を有する物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性樹脂のうちの少なくとも 1 種からなる請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 3】

上記透光性導電層 2 1 と、上記セラミック基板 4 又は上記触媒層 5 2 との間が、上記半導体電極 3 の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている請求項 1 又は 2 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 4】

上記セラミック基板 4 と上記触媒層 5 2 との間に集電電極 8 2 が設けられている請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 5】

上記集電電極 8 2 がタングステンを含有する請求項 4 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 6】

透光性基板 1 及び該透光性基板 1 の表面に設けられた透光性触媒層 5 1 を備える第 3 基体 1 0 3 と、

セラミック基板 4、該セラミック基板 4 の表面に設けられた導電層 2 2 及び該導電層 2 2 の表面に設けられた増感色素 3 1 を有する半導体電極 3 を備え、且つ該半導体電極 3 が該透光性触媒層 5 1 に対向するように配置された第 4 基体 1 0 4 と、

該透光性触媒層 5 1 と該半導体電極 3 との間に形成された電解質層 6 と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項 7】

上記透光性基板 1 と上記透光性触媒層 5 1 との間に更に透光性導電層 2 1 を備える請求項 6 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 8】

上記透光性触媒層 5 1 は、触媒活性を有する物質からなる、又は触媒活性を有する物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性樹脂のうちの少なくとも 1 種からなる請求項 6 又は 7 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 9】

上記透光性触媒層 5 1 と、上記セラミック基板 4 又は上記導電層 2 2 との間が、上記半導体電極 3 の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている請求項 6 乃至 8 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 10】

上記透光性導電層 2 1 と、上記セラミック基板 4 又は上記導電層 2 2 との間が、上記半導体電極 3 の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている請求項 7 又は 8 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 11】

上記透光性基板 1 と上記透光性触媒層 5 1 との間に集電電極 8 1 が設けられている請求項 6 乃至 10 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 12】

上記透光性触媒層 5 1 と上記透光性導電層 2 1 との間に集電電極 8 1 が設けられている

請求項 7 乃至 1 0 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 1 3】

上記集電電極 8 1 がタングステンを含有する請求項 1 1 又は 1 2 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 1 4】

上記セラミック基板 4 はアルミナを含有する請求項 1 乃至 1 3 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】色素増感型太陽電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する色素増感型太陽電池に関する。更に詳しくは、発電効率が高く、セラミック基板を備えるため強度が大きい色素増感型太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、太陽光発電では、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン及びこれらを組み合わせたHIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) 等を用いた太陽電池が実用化され、主力技術となっている。これらの太陽電池では光電変換の効率も20%に近く優れている。また、非特許文献1及び特許文献1等においてGratzel等により提案された色素増感型太陽電池が安価な太陽電池として注目されている。この太陽電池は、増感色素を担持させたチタニア多孔質電極と対極との間に電解質体を介在させた構造を有し、現行のシリコン系太陽電池に比べて変換効率は低いものの、材料、製法等の面で大幅なコストダウンが可能である。更に、色素増感型太陽電池では、基板としてガラス基板が用いられることが多いが、2001年に樹脂基板を用いた太陽電池がHagfeldt (Uppsala University, Sweden) により報告されている。この樹脂基板はガラス基板に比べて安価であり、製造工程の効率化により更なるコスト低減が見込まれている。

【0003】

【特許文献1】特開平1-220380号公報

【非特許文献1】Nature誌(第353巻、pp. 737-740、1991年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、シリコン系太陽電池は素材製造にかかるエネルギーコストが高く、環境負荷などの面でも課題が多く、価格及び材料供給等における制限もある。また、樹脂基板は、気体が透過し得るという樹脂の特性のため、長期間の耐久性が十分ではないという問題が生じる恐れがある。

本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、実用的に十分な発電効率を有し、強度が大きく、耐久性に優れ、大幅なコストダウンも可能な色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は以下のとおりである。

1. 透光性基板1、該透光性基板1の表面に設けられた透光性導電層21及び該透光性導電層21の表面に設けられた増感色素31を有する半導体電極3を備える第1基体101と、セラミック基板4及び該セラミック基板4の表面に設けられた触媒層52を備え、且つ該触媒層52が該半導体電極3に対向するように配置された第2基体102と、該半導体電極3と該触媒層52との間に形成された電解質層6と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

2. 上記触媒層52は、触媒活性を有する物質からなる、又は触媒活性を有する物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの少なくとも1種からなる上記1.に記載の色素増感型太陽電池。

3. 上記透光性導電層21と、上記セラミック基板4又は上記触媒層52との間が、上記半導体電極3の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている上記1.又は2.に記載の色素増感型太陽電池。

4. 上記セラミック基板4と上記触媒層52との間に集電電極82が設けられている上記1.乃至3.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

5. 上記集電電極82がタングステンを含有する上記4.に記載の色素増感型太陽電池。

6. 透光性基板1及び該透光性基板1の表面に設けられた透光性触媒層51を備える第3基体103と、セラミック基板4、該セラミック基板4の表面に設けられた導電層22及び該導電層22の表面に設けられた増感色素31を有する半導体電極3を備え、且つ該半導体電極3が該透光性触媒層51に対向するように配置された第4基体104と、該透光性触媒層51と該半導体電極3との間に形成された電解質層6と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

7. 上記透光性基板1と上記透光性触媒層51との間に更に透光性導電層21を備える上記6.に記載の色素増感型太陽電池。

8. 上記透光性触媒層51は、触媒活性を有する物質からなる、又は触媒活性を有する物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性樹脂のうちの少なくとも1種からなる上記6.又は7.に記載の色素増感型太陽電池。

9. 上記透光性触媒層51と、上記セラミック基板4又は上記導電層22との間が、上記半導体電極3の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている上記6.乃至8.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

10. 上記透光性導電層21と、上記セラミック基板4又は上記導電層22との間が、上記半導体電極3の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている上記7.又は8.に記載の色素増感型太陽電池。

11. 上記透光性基板1と上記透光性触媒層51との間に集電電極81が設けられている上記6.乃至10.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

12. 上記透光性触媒層51と上記透光性導電層21との間に集電電極81が設けられている上記7.乃至10.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

13. 上記集電電極81がタングステンを含有する上記11.又は12.に記載の色素増感型太陽電池。

14. 上記セラミック基板4はアルミナを含有する上記1.乃至13.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【発明の効果】

【0006】

透光性基板の側に半導体電極が設けられた本発明の色素増感型太陽電池、及びセラミック基板の側に半導体電極が設けられた本発明の他の色素増感型太陽電池は、実用的に十分な発電効率を有するとともに、基板の一方がセラミック製であるため、強度が大きく、耐久性に優れ、大幅なコストダウンも可能である。

また、触媒層及び透光性触媒層が、触媒物質からなる、又は触媒物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの少なくとも1種からなる場合は、これらが半導体電極の対極となり、十分な発電効率を有する色素増感型太陽電池とすることができる。

更に、透光性導電層と、セラミック基板又は触媒層、及び透光性触媒層又は透光性導電層と、セラミック基板又は導電層との間が、半導体電極の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている場合は、太陽電池の使用環境及び太陽電池を組み込む製品の種類等によって材料を選定することで、半導体電極及び電解質層等を十分に保護することができる、耐久性の高い色素増感型太陽電池とすることができる。

また、セラミック基板と触媒層との間、及び透光性基板と透光性触媒層との間、又は透光性触媒層と透光性導電層との間に集電電極が設けられている場合は、特に、触媒層等の抵抗が高いときでも、十分な発電効率を有する色素増感型太陽電池とすることができる。

更に、集電電極がタングステンを含有する場合は、この集電電極の耐食性が高く、耐久性に優れた色素増感型太陽電池とすることができる。

また、セラミック基板がアルミナを含有する場合は、アルミナの強度が大きく、耐食性等にも優れるため、より高い耐久性等を有する色素増感型太陽電池とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

図1乃至3のように、透光性基板1の側に半導体電極3が設けられた本発明の色素増感型太陽電池201は、第1基体101と、第2基体102と、電解質層6とを有する。上記「第1基体101」は、透光性基板1、この透光性基板1の表面に設けられた透光性導電層21、及びこの透光性導電層21の表面に設けられた増感色素31を有する半導体電極3（図4参照）を備える。また、上記「第2基体102」は、セラミック基板4と、このセラミック基板4の表面に設けられた触媒層52とを備える。

【0008】

更に、図7のように、セラミック基板4の側に半導体電極3が設けられた本発明の他の色素増感型太陽電池203は、第3基体103と、第4基体104と、電解質層6とを有する。上記「第3基体103」は、透光性基板1と、この透光性基板1の表面に設けられた透光性触媒層51とを備える。また、上記「第4基体104」は、セラミック基板4、このセラミック基板4の表面に設けられた導電層22、及びこの導電層22の表面に設けられた増感色素31を有する半導体電極3（色素増感型太陽電池201の場合と同様の構成である。）を備える。

【0009】

このように、本発明の色素増感型太陽電池201と、本発明の他の色素増感型太陽電池203とは、半導体電極3の配設位置は異なるが、同様に十分な発電効率を有する。更に、各々の構成部材である透光性基板1、半導体電極3、セラミック基板4及び電解質層6は、いずれも同様のものとして行うことができる。また、本発明の色素増感型太陽電池201における触媒層52は、本発明の他の色素増感型太陽電池203における透光性触媒層51と同様に透光性を有していてもよい。更に、本発明の他の色素増感型太陽電池203における導電層22は、本発明の色素増感型太陽電池201における透光性導電層21と同様に透光性を有していてもよい。

【0010】

上記「透光性基板1」としては、ガラス、樹脂シート等からなる基板が挙げられる。樹脂シートは特に限定されず、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエチレンノルボルネン等からなる樹脂シートが挙げられる。この透光性基板1の厚さは材質によっても異なり、特に限定されないが、下記の透光性により表される可視光透過率が60～99%、特に85～99%となる厚さであることが好ましい。

尚、この透光性とは、波長400～900nmの可視光の透過率が10%以上であることを意味する。この透過率は60%以上、特に85%以上であることが好ましい。

透光性(%) = (透光性基板を透過した光量 / 透光性基板に入射した光量) × 100

【0011】

本発明の色素増感型太陽電池201における上記「透光性導電層21」は、透光性及び導電性を有しておればよい。この透光性導電層21は特に限定されず、導電性酸化物からなる薄膜、金属薄膜、炭素薄膜等が挙げられる。導電性酸化物としては、酸化インジウム、スズドープ酸化インジウム(ITO)、酸化スズ、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)等が挙げられる。また、金属としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等が挙げられる。この透光性導電層21の厚さは材質によっても異なり、特に限定されないが、表面抵抗が100Ω/cm²以下、特に1～10Ω/cm²となる厚さであることが好ましい。

この透光性導電層の透光性の意味及び好ましい透過率は、透光性基板の場合と同じである。

【0012】

更に、本発明の他の色素増感型太陽電池203における上記「導電層22」は、透光性を有している必要はないが、透光性を有していてもよい。この導電層22は、本発明の色

素増感型太陽電池 201 における透光性導電層 21 と同様の材料を用いて形成することができる。この導電層 22 は、透光性を有していなくてもよいこともあって、その厚さは特に限定されないが、コストの面からは薄膜とすることが好ましく、表面抵抗が $100 \Omega / \text{cm}^2$ 以下、特に $1 \sim 10 \Omega / \text{cm}^2$ となる厚さであることが好ましい。

【0013】

透光性導電層 21 及び導電層 22 は、金属、導電性酸化物等の微粒子を含有するペーストを、透光性導電層 21 の場合は透光性基板 1 の表面に、導電層 22 の場合はセラミック基板 4 の表面に塗布して形成することができる。この塗布方法としては、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法等の各種の方法が挙げられる。更に、この透光性導電層及び導電層は、スパッタリング法、蒸着法等により、透光性基板又はセラミック基板の表面に金属等を堆積させて形成することもできる。

【0014】

上記「増感色素 31」としては、光電変換の作用を向上させる錯体色素及び有機色素を用いることができる。この錯体色素としては金属錯体色素が挙げられ、有機色素としてはポリメチン色素、メロシアニン色素等が挙げられる。金属錯体色素としてはルテニウム錯体色素及びオスミウム錯体色素等が挙げられ、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。更に、光電変換がなされる波長域を拡大し、変換効率を向上させるため、2 種以上の波長域の異なる増感色素を併用することもできる。この場合、照射される光の波長域と強度分布とによって併用する増感色素の種類及びそれらの量比を設定することが好ましい。また、増感色素は半導体電極に結合するための官能基を有することが好ましい。この官能基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基等が挙げられる。

【0015】

上記「半導体電極 3」は金属酸化物、金属硫化物等により形成することができる。金属酸化物としては、チタニア、酸化スズ、酸化亜鉛、五酸化二ニオブ等の酸化ニオブ、酸化タンタル、ジルコニア等が挙げられる。また、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム等の複酸化物を用いることもできる。更に、金属硫化物としては、硫化亜鉛、硫化鉛、硫化ビスマス等が挙げられる。半導体電極 3 の作製方法は特に限定されず、例えば、金属酸化物、金属硫化物等の微粒子を含有するペーストを第 1 基体 101 の透光性導電層 21 の表面、又は第 4 基体 104 の導電層 22 の表面に塗布し、焼成することにより作製することができる。ペーストの塗布方法も特に限定されず、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法等が挙げられる。このようにして作製された半導体電極は微粒子が集合してなる集合体の形態で形成される。

【0016】

半導体電極 3 は、第 1 基体 101 の透光性導電層 21 の表面、又は第 4 基体 104 の導電層 22 の表面に、金属酸化物、金属硫化物等の微粒子及び少量の有機高分子等が分散されたコロイド溶液を塗布し、その後、乾燥し、次いで、加熱して有機高分子を分解させて除去することにより作製することもできる。このコロイド溶液も、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法等の各種の方法により塗布することができる。この方法により作製した半導体電極も微粒子が集合してなる集合体の形態で形成される。

【0017】

半導体電極 3 の厚さは特に限定されないが、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることができ、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 25 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。半導体電極の厚さが $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であれば、光電変換が十分になされ、発電効率が向上する。また、半導体電極 3 は、その強度及び第 1 基体 101 の透光性導電層 21 又は第 4 基体 104 の導電層 22 との密着性を向上させるため熱処理することが好ましい。熱処理の温度及び時間は特に限定されないが、熱処理温度は $40 \sim 700^\circ\text{C}$ 、特に $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 、熱処理時間は 10 分～10 時間、特に 20 分～5 時間とすることが好ましい。尚、透光性基板として樹脂シートを用いる場合は、樹脂が熱劣化しないように低温で熱処理することが好ましい。

【0018】

半導体電極に増感色素を付着させる方法は特に限定されず、例えば、増感色素を有機溶媒に溶解させた溶液に半導体電極を浸漬し、溶液を含侵させ、その後、有機溶媒を除去することにより付着させることができる。また、この溶液を、半導体電極に塗布し、その後、有機溶媒を除去することにより付着させることもできる。この塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテンコート法、スピンコート法、スプレーコート法等が挙げられる。更に、この溶液は、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷等の印刷法により塗布することもできる。

【0019】

増感色素の付着量は半導体電極1gに対して0.01~1ミリモル、特に0.5~1ミリモルであることが好ましい。付着量が0.01~1ミリモルであれば、半導体電極における光電変換が効率よくなされる。また、半導体電極に付着しなかった増感色素が電極周辺に遊離していると、変換効率が低下することがある。そのため、増感色素を付着させる処理の後、半導体電極を洗浄して余剰の増感色素を除去することが好ましい。この除去は、洗浄槽を用いてアセトニトリル等の極性溶媒及びアルコール系溶媒などの有機溶媒で洗浄することにより行うことができる。また、多くの増感色素を付着させるためには、半導体電極を加熱して、浸漬、塗布等の処理を行うことが好ましい。この場合、半導体電極の表面に水が吸着するのを避けるため、加熱後、常温に降温させることなく40~80℃で速やかに処理することが好ましい。

【0020】

この半導体電極3が透光性基板1の側に設けられた本発明の色素増感型太陽電池201の場合、透光性基板1と透光性導電層21との間、又は透光性導電層21の表面に、集電電極81が設けられた色素増感型太陽電池202とすることが好ましい(図5及び図6参照)。この集電電極81は、半導体電極3を囲むように、又は半導体電極3を所定の領域に分割するように配設することができる。この所定の領域に分割するように配設するとは、完全に連続した集電電極81により分割されている場合のみでなく、集電電極81の一部に不連続な部分がある場合も意味する。より具体的には、集電電極81の平面形状は、例えば、格子状、網目状、櫛歯状、放射状等とすることができる。また、この集電電極81の幅及び厚さは特に限定されず、その電気抵抗及びコスト等を勘案し設定することが好ましい。この集電電極81は、白金、金等の貴金属、タングステン、チタン、ニッケルなどの金属により形成することができる。また、この集電電極81が、透光性基板1と透光性導電層21との間に設けられたとき、及び透光性導電層21の表面に設けられ、且つ樹脂、ガラス等で保護されるときは、集電電極81と電解質等とは直接接触しない。一方、集電電極81が、透光性導電層21の表面に設けられ、樹脂、ガラス等で保護されないときは、集電電極81と電解質等とは直接接触することになる。このように集電電極81が電解質等と直接接触するときとしないときとがあるが、いずれの場合も、耐食性に優れ、且つ安価なタングステン、チタン及びニッケルを用いることができ、特に耐食性に優れたタングステンがより好ましい。更に、この集電電極81は、所定のパターンが形成されたマスクを用いて、マグネトロンスパッタ法及び電子ビーム蒸着法等の物理的蒸着法、ペーストを用いるスクリーン印刷法などにより形成することができる。

【0021】

この集電電極81は、半導体電極3がセラミック基板4の側に設けられた本発明の他の色素増感型太陽電池203のときも、同様の金属材料を用いて同様の方法により設けることができる。この場合、集電電極81は透光性基板1と透光性触媒層51との間に設けてもよく、更に透光性導電層21が併設された色素増感型太陽電池204(図8参照)では、透光性導電層21と透光性触媒層51との間に設けてもよい。この本発明の他の色素増感型太陽電池203及び色素増感型太陽電池204の場合、集電電極81の形状は本発明の色素増感型太陽電池202の場合と同様の形状とすることができる。また、配設位置も特に限定されないが、集電効率が向上し、且つ半導体電極3への光の透過が大きく損なわれないように配設することが好ましい。

【0022】

上記「セラミック基板4」は、酸化物系セラミック、窒化物系セラミック、炭化物系セラミック等の各種のセラミックにより作製することができる。酸化物系セラミックとしては、アルミナ、ムライト、ジルコニア等が挙げられる。また、窒化物系セラミックとしては、窒化ケイ素、サイアロン、窒化チタン、窒化アルミニウム等が挙げられる。更に、炭化物系セラミックとしては、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化アルミニウム等が挙げられる。

【0023】

セラミックとしては、アルミナ、窒化ケイ素、ジルコニア等が好ましく、アルミナが特に好ましい。アルミナは耐食性が高く、強度が大きく、電気絶縁性にも優れ、このアルミナからなる基板とすることで、優れた耐久性を有する色素増感型太陽電池とすることができる。尚、アルミナを含有するセラミック基板の場合、この基板に含まれるセラミックの全量を100質量%とした場合に、アルミナが80質量%以上、特に90質量%以上、更に95質量%以上（100質量%であってもよい。）であることが好ましい。

【0024】

このセラミック基板は緻密化されていることが好ましく、例えば、アルミナの場合、その相対密度が90%以上、特に93%以上、更に95%以上であることが好ましい。このように緻密度が高く、強度の大きいセラミック基板であれば、より耐久性の高い色素増感型太陽電池とすることができる。また、セラミック基板の厚さは特に限定されないが、100 μ m～5mm、特に500 μ m～5mm、更に1～5mmとすることができ、500 μ m～2mmとすることもできる。セラミック基板の厚さが100 μ m～5mm、特に15mmであれば、支持層として十分な強度を有し、優れた耐久性を有する色素増感型太陽電池とすることができる。

【0025】

セラミック基板4の作製方法は特に限定されない。このセラミック基板4は、通常、セラミック粉末、焼結助剤、バインダ、溶媒及び可塑剤等を含有するスラリーを調製し、このスラリーを用いてドクターブレード法等により未焼成シートを成形し、この未焼成シートを各々のセラミックに応じて所定温度で、所要時間焼成して作製することができる。

【0026】

本発明の色素増感型太陽電池201における上記「触媒層52」は、触媒活性を有する物質、又は触媒活性を有する物質を含有する、金属、前記の透光性導電層の形成に用いられる導電性酸化物及び導電性高分子のうちの少なくとも1種、により形成することができる。触媒活性を有する物質としては、白金、金、銀、ロジウム等の貴金属、カーボンブラック等が挙げられ、これらは併せて導電性を有する。触媒層は、触媒活性を有し、且つ電気化学的に安定な貴金属により形成することが好ましく、触媒活性が高く、電解質溶液に溶解され難い白金を用いることが特に好ましい。触媒活性を有さない金属、導電性酸化物、導電性高分子等を用いる場合、触媒活性を有する物質の含有量は、金属、導電性酸化物、導電性高分子等を100質量部とした場合に、1～99質量部、特に50～99質量部であることが好ましい。

【0027】

触媒層に混合される導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等が挙げられる。更に、触媒層としては、樹脂に各種の導電性物質及び貴金属、カーボンブラック等の触媒活性を有する物質、を配合して調製したものが挙げられる。この樹脂は特に限定されず、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよい。熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。導電性物質も特に限定されず、カーボンブラック、銅、銀、アルミニウム、ニッケル、クロム等の金属、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等の導電性ポリマーなどが挙げられる。導電性物質としては、導電性と触媒活性とを併せて有する貴金属及びカーボンブラックが特に好ましい。導電性物質は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0028】

このように、触媒層は、導電性及び触媒活性を有する物質により形成することができる。また、触媒活性を有する物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの少なくとも1種により形成することもできる。更に、触媒層は、1種の材料のみからなる層でもよく、2種以上の材料からなる混合層でもよい。また、触媒層は、単層でもよく、金属層、導電性酸化物層、導電性高分子層、並びに金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの2種以上からなる混合層のうちの2層以上からなる多層の触媒層でもよい。この触媒層の厚さは特に限定されないが、単層及び多層のいずれの場合も、 $3\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、特に $3\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ とすることができる。触媒層の厚さが $3\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ であれば、十分に抵抗の低い触媒層とすることができる。

【0029】

また、本発明の他の色素増感型太陽電池203における上記「透光性触媒層51」は、本発明の色素増感型太陽電池201における触媒層52と同様の材料を用いて形成することができ、同様に1種の材料のみからなる層でもよく、2種以上の材料からなる混合層でもよい。更に、単層でもよく、多層でもよい。この透光性触媒層51における透光性の意味及び好ましい透過率は、前記の透光性基板1の場合と同じであり、十分な透光性を有する透光性触媒層51とするためには、透光性に優れた材料を用いるとともに、薄膜とすることが好ましい。透光性触媒層51の厚さは、単層及び多層のいずれの場合も、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ 、特に $20\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ とすることができる。この透光性触媒層51の厚さが $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ であれば、十分な透光性を有し、且つ抵抗の低い透光性触媒層とすることができる。

【0030】

金属、導電性酸化物等からなる触媒層52及び透光性触媒層51は、金属、導電性酸化物等の微粒子を含有するペーストをセラミック基板4又は透光性基板1若しくは透光性導電層21が併設される場合は透光性導電層21の表面に塗布して形成することができる。この塗布方法としては、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法等の各種の方法が挙げられる。更に、この触媒層52及び透光性触媒層51は、スパッタリング法、蒸着法等により、セラミック基板4等の表面に金属等を堆積させて形成することもできる。また、触媒活性を有する物質を含有する導電性高分子からなる触媒層は、樹脂と、粉末状又は繊維状等の触媒活性を有する物質及び導電性物質とを、バンバリミキサ、インターナルミキサー、オープンロール等の装置により混練して調製した樹脂組成物をフィルムに成形し、このフィルムをセラミック基板4等の表面に接合して形成することができる。更に、樹脂組成物を溶媒に溶解又は分散させて調製した溶液又は分散液をセラミック基板4等の表面に塗布し、乾燥して溶媒を除去し、必要に応じて加熱して形成することもできる。

【0031】

本発明の色素増感型太陽電池201では、セラミック基板4と触媒層52との間に集電電極82を設けることができる。また、本発明の他の色素増感型太陽電池203のように、導電層22の表面に半導体電極3が設けられている場合は、セラミック基板4と導電層22との間に集電電極82を設けることが特に好ましい。この集電電極82は、触媒層52又は導電層22を白金、金等の導電性に優れる貴金属により形成した場合は、導電性の観点からは設ける必要はないが、コストの面では設けることが好ましい。即ち、白金等は高価であるため、触媒層52又は導電層22をできるだけ薄層とすることが好ましいが、薄層であると抵抗が高くなるため、導電性及び耐食性に優れ、且つ安価なタングステン、チタン等の金属、及び耐食性のある導電材料として一般に用いられ、且つ安価なニッケルなどからなる集電電極82を設けることで、集電効率を向上させるとともに、コストを低減することができる。更に、触媒層52を前記の導電性酸化物に触媒活性を有する物質を配合した組成物等により形成したとき、及び導電層22を前記の導電性酸化物等により形成したときは、触媒層52又は導電層22の抵抗はより高くなるため、集電電極82を設け、集電効率を高めることが好ましい。

【0032】

集電電極82の平面形状は特に限定されないが、面状、又は触媒層52又は導電層22を所定の領域に分割するように線状に配設することができる。抵抗の低い集電電極82とするためには、触媒層52又は導電層22と類似の平面形状であり、且つ触媒層52又は導電層22に対して50%以上、特に65%以上、更に80%以上（同面積でもよい。）の面積の面状の電極であることが好ましい。また、触媒層52又は導電層22と相似形に配設されることがより好ましい。更に、所定の領域に分割するように配設する場合は、その形状は、例えば、格子状、網目状、櫛歯状、放射状等とすることができる。尚、所定の領域に分割するように配設する場合は、完全に連続した集電電極82により分割されているときのみでなく、集電電極82の一部に不連続な部分があるときも意味する。更に、この集電電極82の厚さは特に限定されず、その電気抵抗及びコスト等を勘案し設定することが好ましい。この集電電極82は、触媒層52又は導電層22が金属及び導電性酸化物のいずれにより形成されている場合も、所定のパターンが形成されたマスクを用いて、マグネトロンスパッタ法及び電子ビーム蒸着法等の物理的蒸着法、ペーストを用いるスクリーン印刷法などにより形成することができる。

【0033】

この集電電極82は、触媒層52又は導電層22の表面に設けることもできる。その場合、半導体電極3が透光性基板1の側に設けられた本発明の色素増感型太陽電池201であって、集電電極82が触媒層52の表面に設けられ、且つ樹脂、ガラス等によって保護されていないときは、集電電極82と電解質等が直接接触することになる。一方、半導体電極3がセラミック基板4の側に設けられた本発明の他の色素増感型太陽電池203では、導電層22と半導体電極3との間に集電電極を設けることができ、集電電極82と電解質等とが直接接触することはない。このように集電電極82が電解質等と直接接触するときとしないときとがあるが、いずれの場合も、白金、金等の貴金属及びタングステン、チタン、ニッケル等を用いることができ、耐食性が高く、且つ安価なタングステン、チタン、ニッケルを用いることが好ましい。また、特に耐食性が高いタングステンがより好ましい。

【0034】

上記「電解質層6」には、電解質の他、通常、溶媒及び各種の添加剤物等が含有される。電解質としては、(1) I_2 とヨウ化物、(2) Br_2 と臭化物、(3) フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、(4) ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、(5) ビオロゲン色素、(6) ヒドロキノン-キノン、などを含有する電解質が挙げられる。(1) におけるヨウ化物としては、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、及びテトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物のヨウ素塩などが挙げられる。また、(2) における臭化物としては、 $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 KBr 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、及びテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物の臭素塩などが挙げられる。これらの電解質のうちでは、 I_2 と、 LiI 及びピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物のヨウ素塩とを組み合わせる電解質が特に好ましい。これらの電解質は1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0035】

電解質層6に含有される溶媒は、粘度が低く、イオン易動度が高く、十分なイオン伝導性を有する溶媒であることが好ましい。このような溶媒としては、(1) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、(2) 3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、(3) ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、(4) エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、(5) メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアル

キルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のモノアルコール類、(6) エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、(7) アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル類のニトリル類、(8) ジメチルスルフォキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質などが挙げられる。

【0036】

この電解質層6の厚さは特に限定されないが、 $200\mu\text{m}$ 以下、特に $50\mu\text{m}$ 以下(通常、 $1\mu\text{m}$ 以上)とすることができる。この厚さが $200\mu\text{m}$ 以下であれば、変換効率を十分に高くすることができる。

【0037】

電解質層6は、本発明の色素増感型太陽電池201では、半導体電極3と触媒層52との間、本発明の他の色素増感型太陽電池203では、半導体電極3と透光性触媒層51との間に設けられる。電解質層6を設ける方法は特に限定されないが、例えば、本発明の色素増感型太陽電池201では、透光性導電層21とセラミック基板4又は触媒層52との間、本発明の他の色素増感型太陽電池203では、透光性触媒層51又は透光性導電層21とセラミック基板4又は導電層22との間を、半導体電極3の周囲において樹脂又はガラスにより封着し、形成される密閉空間に電解質溶液を注入し、形成することができる。この密閉空間への電解質溶液の注入は、第1基体101又は第2基体102、及び第3基体103又は第4基体104に設けられた注入口から行うことができる。注入口は、第1基体101又は第2基体102、及び第3基体103又は第4基体104のいずれの側に設けてもよいが、例えば、透光性基板1がガラス基板である場合は穿孔が容易ではない。一方、セラミック基板4はガラス基板等に比べて穿孔し易く、特に、未焼成シートのように孔開けパンチ等を用いて極めて容易に穿孔することもできる。そのため、第2基体102及び第4基体104に注入口を設けることが好ましい。尚、注入口は1個でよいが、空気抜きのため更に他の孔を設けることもできる。このように空気抜きのための孔を設けることで、電解質溶液をより容易に注入することができる。

【0038】

半導体電極3の周囲の封着に用いられる樹脂としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。更に、この封着はガラスにより行うこともでき、特に長期の耐久性を必要とする太陽電池では、ガラスにより封着することが好ましい。

【実施例】

【0039】

以下、透光性基板の側に半導体電極が設けられた色素増感型太陽電池に係る実施例により、本発明を具体的に説明する。

実施例1

(1) 第1基体の作製

縦 100mm 、横 100mm 、厚さが 1mm のガラス基板1の表面に形成された厚さ 300nm のフッ素ドーパ酸化スズからなる透光性導電層21の表面に、粒径が $10\sim 20\mu\text{m}$ のチタニア粒子を含有するペースト(Solaronix社製、商品名「Ti-Nanoxide D/SP」)をスクリーン印刷法により塗布し、 120°C で1時間乾燥し、その後、 480°C で30分焼成して、図1及び図3のように、縦 80mm 、横 27mm 、厚さ $20\mu\text{m}$ の半導体電極3を3個作製した。この積層体を、ルテニウム錯体(Solaronix社製、商品名「535bis-TBA」)のエタノール溶液に10時間浸漬して、図4に一部を拡大して示すように、半導体電極3に増感色素31であるルテニウム錯体を含浸させ、第1基体101を作製した。尚、透光性導電層21の一端部に白金からなる取り出し電極91を付設した。

【0040】

(2) 第2基体の作製

90.5質量%のアルミナ粉末と、1質量%のマグネシア粉末及び4質量%のシリカ粉末とを混合し、ボールミルにより12時間湿式粉碎し、その後、脱水し、乾燥した。次いで、この混合粉末と、3質量%のメタクリル酸イソブチルエステル、1質量%のニトロセルロース、及び0.5質量%のジオクチルフタレート、更には溶剤であるトリクロロールエチレンとn-ブタノールとを配合し、ボールミルにより混合してアルミナ粉末を含有するスラリーを調製した。このアルミナ粉末を含有するスラリーを減圧脱泡させ、その後、流延させてシートとし、次いで、徐冷して溶剤を揮発させ、厚さ0.5mmのアルミナグリーンシートを形成した。また、同様にしてタングステン粉末を含有するメタライズインクを調製し、このメタライズインクを用いてアルミナグリーンシートの表面にスクリーン印刷法により厚さ0.5mmの集電電極82となる導電塗膜を形成した。その後、100℃で30分乾燥し、導電塗膜の表面を0.2MPaの圧力でプレスし、平滑性を向上させた。次いで、白金粉末を含有するメタライズインクを調製し、このメタライズインクを用いてアルミナグリーンシート及び集電電極82となる導電塗膜の表面にスクリーン印刷法により厚さ1 μ mの触媒層52となる導電塗膜を形成した。その後、還元雰囲気にて1500℃で一体焼成し、図2及び図3のように、アルミナ基板4の表面に集電電極82及び縦80mm、横27mm、厚さ20 μ mの3個の触媒層52が形成された第2基体102を作製した。尚、アルミナ基板4と各々の触媒層52との間に設けられた集電電極82を、それぞれアルミナ基板4の一端部に付設された白金からなる取り出し電極92に接続した。

【0041】

(3) 色素増感型太陽電池の作製

第2基体102のアルミナ基板4の触媒層52が形成されていない部分に、熱可塑性樹脂からなる厚さ60 μ mの接着剤シート(Solaronix社製、商品名「T/SP」)を配設し、その後、第1基体101を、その半導体電極3が第2基体102の触媒層52と対向するように配置し、次いで、アルミナ基板4の側を下にして100℃に調温されたホットプレートに載せ、5分加熱して第1基体101の透光性導電層21と第2基体102のアルミナ基板4とを接合し、接合部7を形成した。その後、第2基体102の所定の位置に設けられた電解質溶液の注入口からヨウ素電解液(Solaronix社製、商品名「T/SP」)を注入し、半導体電極3と触媒層52との間に電解質層6を形成し、色素増感型太陽電池201を作製した。ヨウ素電解液を注入後、注入口は上記の接着剤を用いて封止した。

【0042】

(4) 色素増感型太陽電池の性能評価

上記(1)～(3)により作製した色素増感型太陽電池に、AM1.5にスペクトル調整したソーラーシミュレータによって、照射強度100mW/cm²の擬似太陽光を照射したところ、開放電圧0.70Vの特性を有していた。

【0043】

実施例2

図5及び6のように、第1基体101の透光性基板1と透光性導電層21との間に、実施例1の集電電極82の場合と同様にして、3個の半導体電極3の各々の周囲を囲むように幅500 μ m、厚さ5 μ mのニッケルからなる集電電極81を設けたこと以外は実施例1と同様にして色素増感型太陽電池202を作製した。

この色素増感型太陽電池の性能を実施例1の場合と同様にして評価したところ、開放電圧0.73Vの特性を有しており、陽極側のみでなく陰極側にも集電電極を設けることで性能が向上していることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】実施例1の色素増感型太陽電池を第1基体のガラス基板の側からみた説明図である。

【図 2】実施例 1 の色素増感型太陽電池を第 4 基体のアルミナ基板の側からみた説明図である。

【図 3】実施例 1 の色素増感型太陽電池の断面を示す模式図である。

【図 4】実施例 1 の色素増感型太陽電池の半導体電極、増感色素及び電解質層の一部を拡大して示す模式図である。

【図 5】実施例 2 の色素増感型太陽電池を第 1 基体のガラス基板の側からみた説明図である。

【図 6】実施例 2 の色素増感型太陽電池の断面を示す模式図である。

【図 7】セラミック基板の側に半導体電極が設けられた本発明の他の色素増感型太陽電池の断面を示す模式図である。

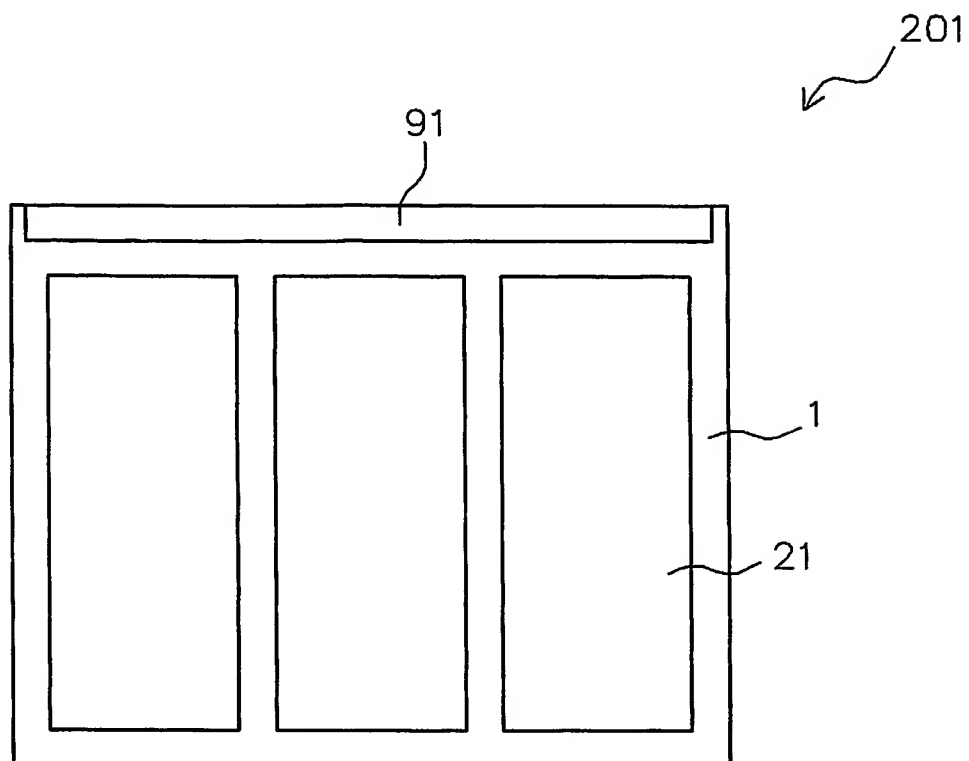
【図 8】図 7 の本発明の他の色素増感型太陽電池において、透光性基板と透光性触媒層との間に更に透光性導電層を備える色素増感型太陽電池の断面を示す模式図である。

【符号の説明】

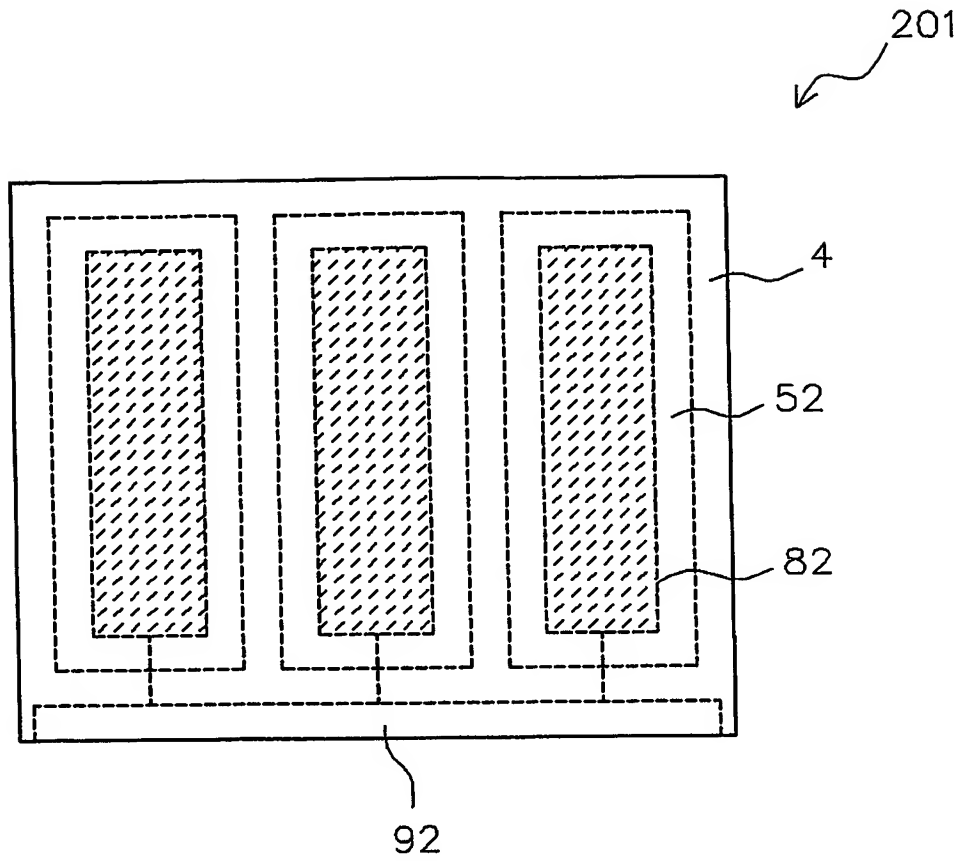
【0 0 4 5】

1 0 1 ; 第 1 基体、1 0 2 ; 第 2 基体、1 0 3 ; 第 3 基体、1 0 4 ; 第 4 基体、1 ; 透光性基板（ガラス基板）、2 1 ; 透光性導電層、2 2 ; 導電層、3 ; 半導体電極、3 1 ; 増感色素、4 ; セラミック基板（アルミナ基板）、5 1 ; 透光性触媒層、5 2 ; 触媒層、6 ; 電解質層、7 ; 接合部、8 1、8 2 ; 集電電極、9 1、9 2 ; 取り出し電極、2 0 1、2 0 2、2 0 3、2 0 4 ; 色素増感型太陽電池。

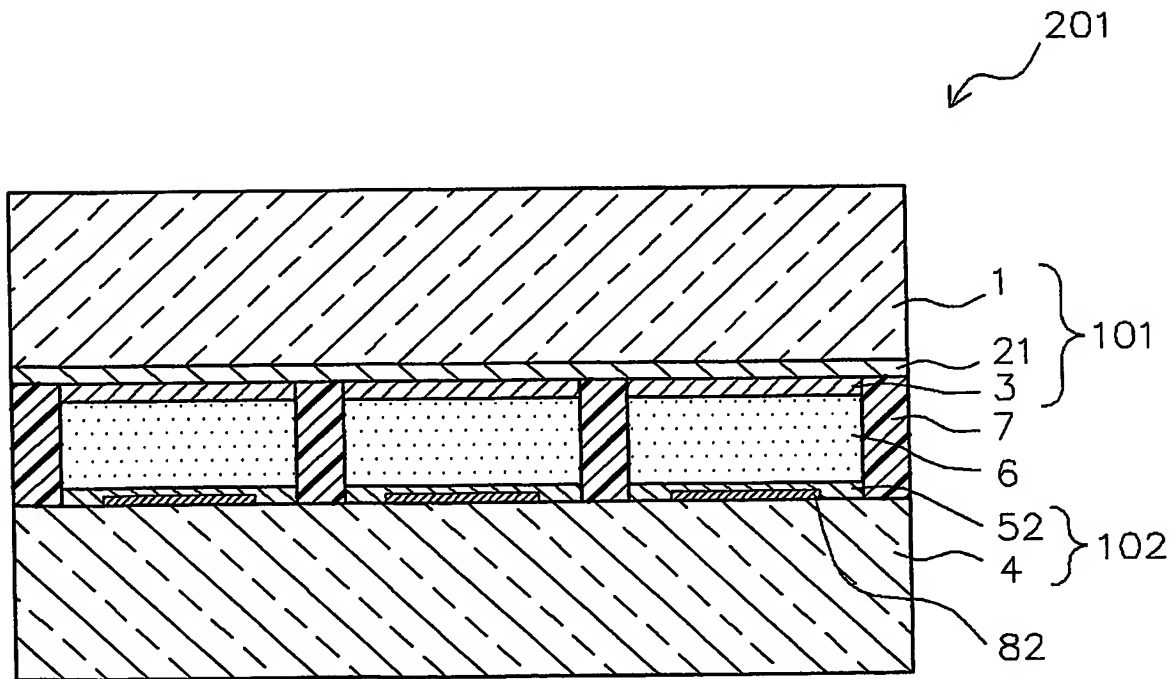
【書類名】 図面
【図 1】



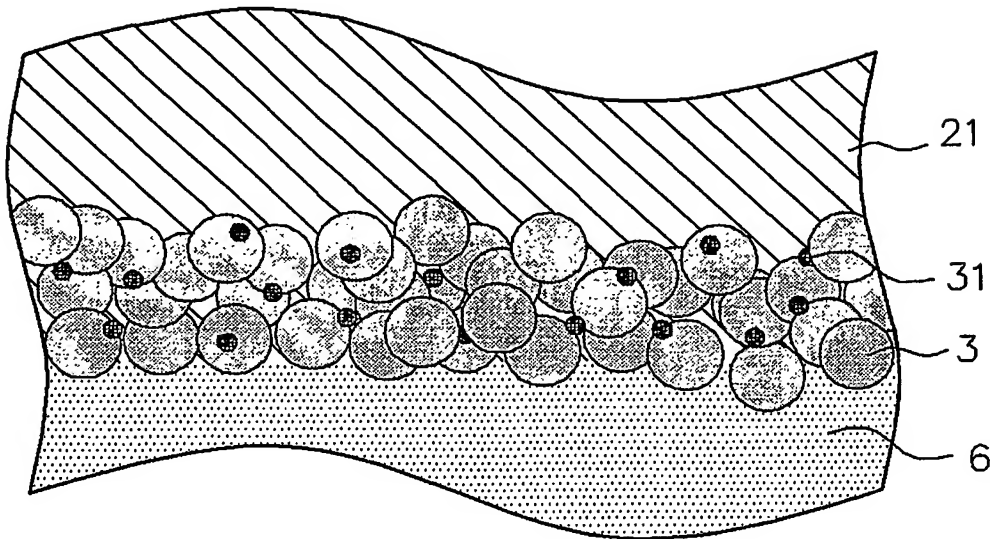
【図 2】



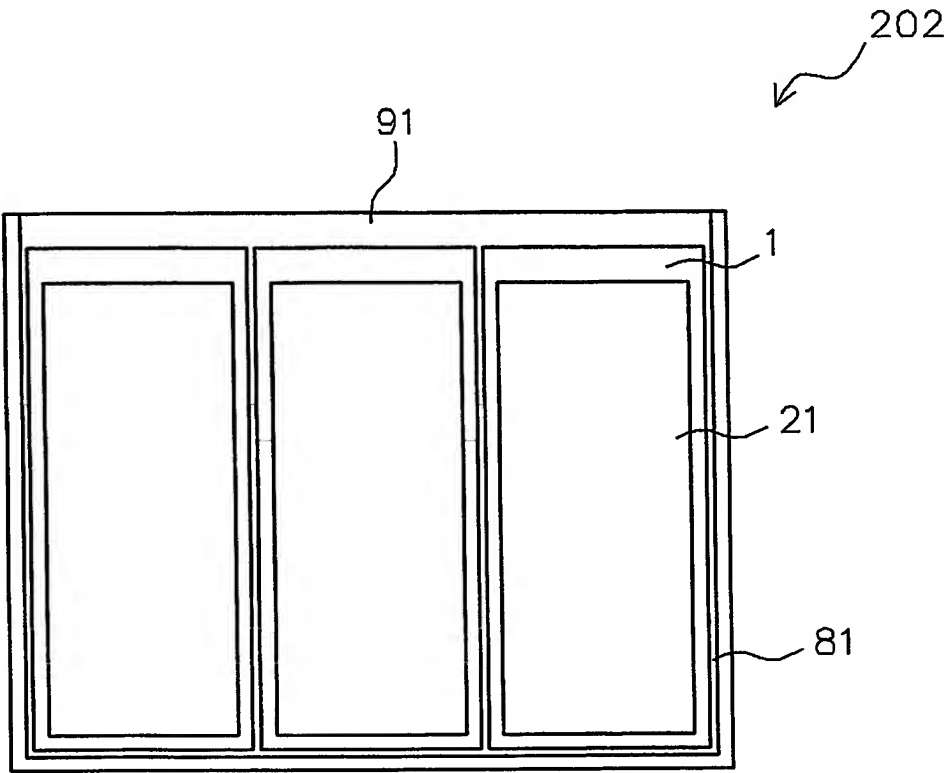
【図 3】



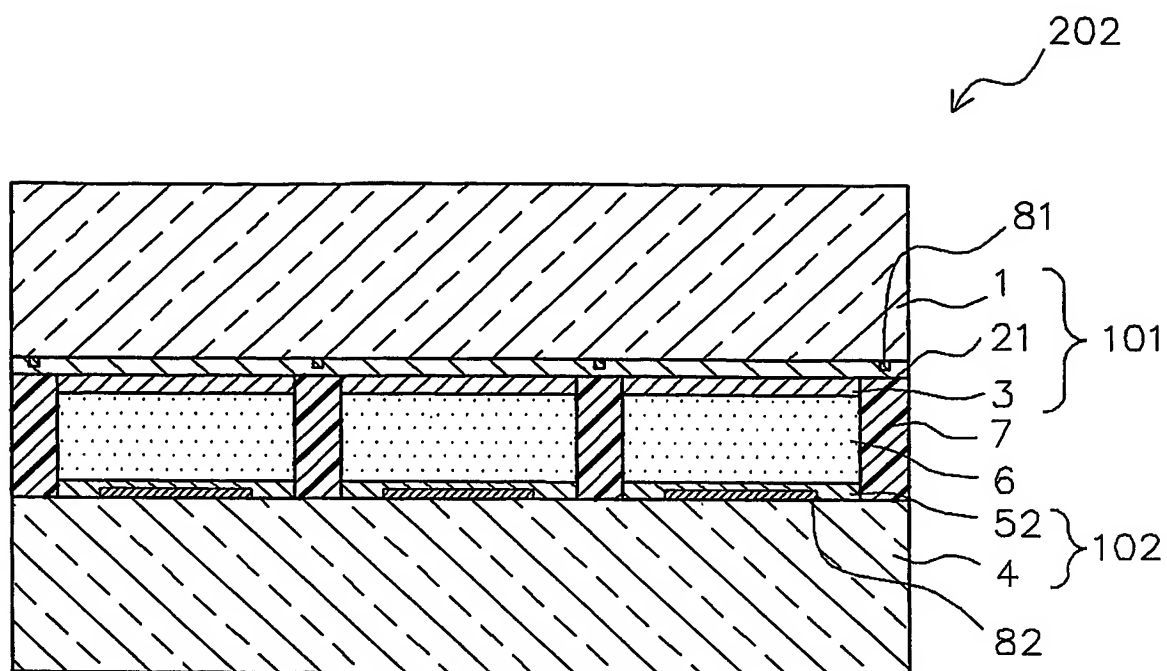
【図 4】



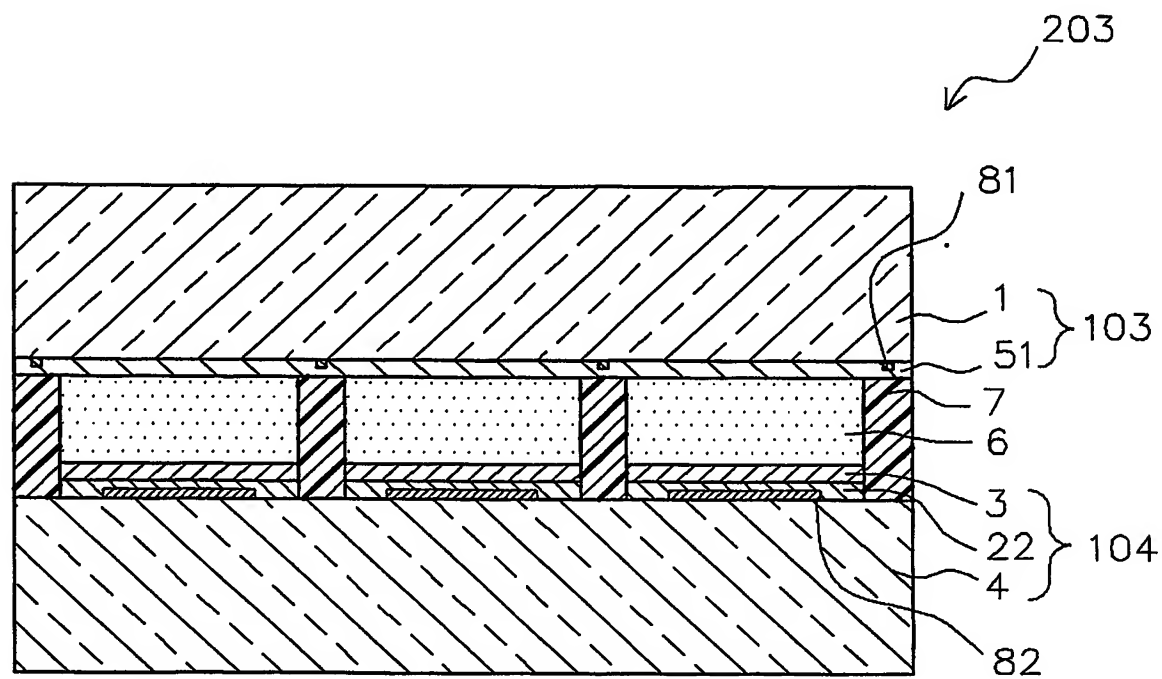
【図 5】



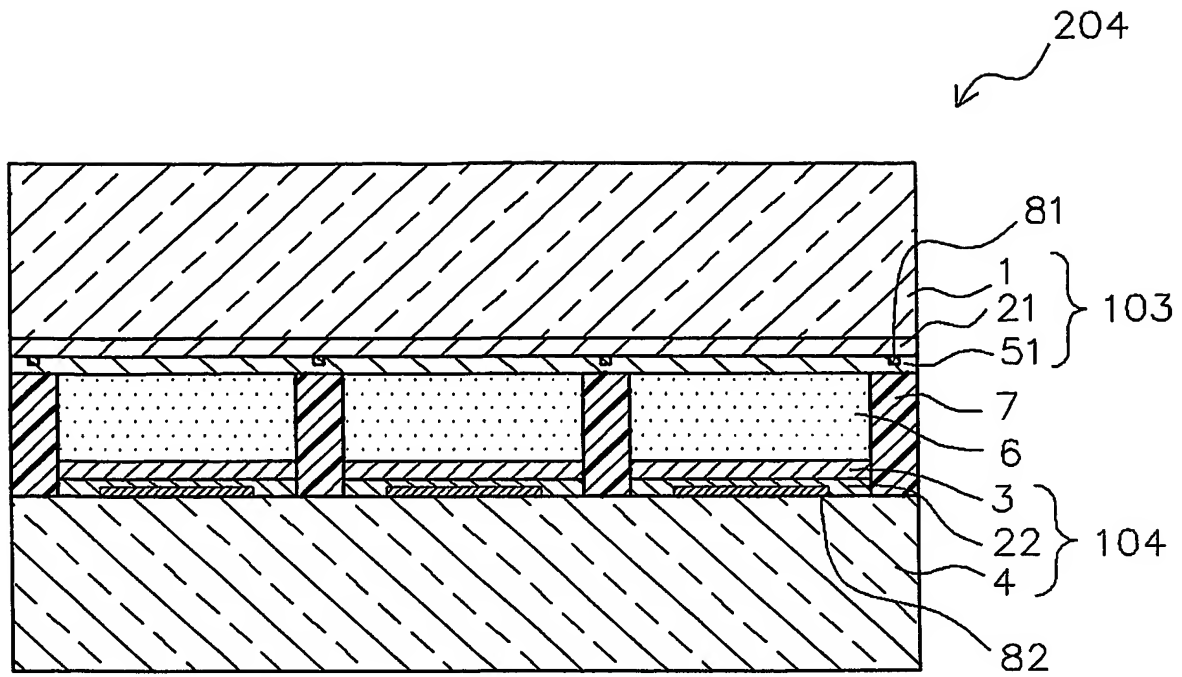
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な発電効率を有し、優れた耐久性を備える色素増感型太陽電池を提供する

。

【解決手段】 本発明の色素増感型太陽電池 201 は、透光性基板 1（ガラス基板等）、透光性基板 1 の表面に設けられた透光性導電層 21（フッ素ドープ酸化スズ等からなる。）及び透光性導電層 21 の表面に設けられた増感色素（金属錯体色素等）を有する半導体電極 3（チタニア等からなる多孔質体）を備える第 1 基体 101 と、セラミック基板 4（アルミナ基板等）及びセラミック基板 4 の表面に設けられた触媒層 52（白金等からなる。）を備える第 2 基体 102 と、半導体電極 3 と触媒層 52 との間に形成された電解質層 6（ I_2 と、 LiI 等とを組み合わせた電解質などを含有する。）と、を有する。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 3 4 7 5 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名

日本特殊陶業株式会社